

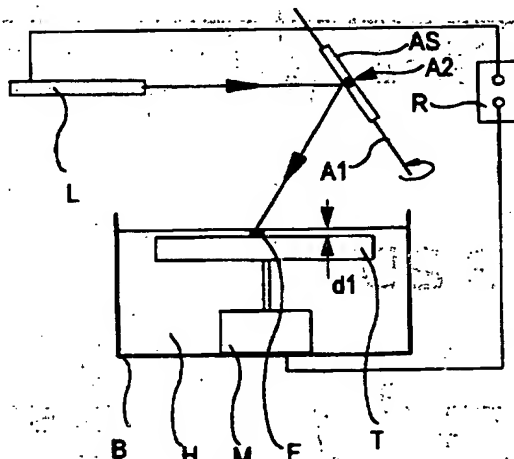
PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶: C08L	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/16482 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Mai 1997 (09.05.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/02086 (22) Internationales Anmeldedatum: 31. Oktober 1996 (31.10.96) (30) Prioritätsdaten: 195 41 075.0 3. November 1995 (03.11.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2; D-80333 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAYER, Heiner [DE/DE]; Donaustrasse 4h, D-82140 Olching (DE). FISCHER, Walter [DE/DE]; Heilig-Geist-Strasse 54, D-83026 Rosenheim (DE). MUHRER, Volker [DE/DE]; Fröbelstrasse 24, D-90768 Fürth (DE). ROGLER, Wolfgang [DE/DE]; Frankenstrasse 44, D-91096 Möhrendorf (DE). SCHÖN, Lothar [DE/DE]; Klosterackerweg 33, D-91077 Neunkirchen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>

(54) Title: LOW-SHRINKAGE LIGHT-CURABLE RESIN

(54) Bezeichnung: PHOTOHÄRTBARES HARZ MIT GERINGEM SCHWUND



(57) Abstract

The invention concerns a light-curable resin suitable for laser stereolithography. In addition to a preferably aliphatic and low-viscosity epoxy compound, this resin also contains a polyhydroxyl compound which is soluble in the epoxy compound, a base and a light initiator for the cationic curing process.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein für die Laserstereolithographie geeignetes photohärtbares Harz vorgeschlagen, welches neben einer vorzugsweise aliphatischen und dünnflüssigen Epoxidverbindung eine darin lösliche Polyhydroxylverbindung, eine Base und einen Photoinitiator für die kationische Härtung enthält.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KR	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KZ	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	LI	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LU	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LV	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	MC	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	MD	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MG	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MN	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MR	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	MW	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland		Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich		Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon		Malawi		

Beschreibung

Photohärtbares Harz mit geringem Schwund.

5

Die Erfindung betrifft ein photohärtbares Harz mit geringem Schwund sowie ein Stereolithographieverfahren unter Verwendung dieses Harzes.

- 10 Laserstereolithographie ist ein Rapid-Prototyping-Verfahren, bei dem mit einem bewegten Laserstrahl die Oberfläche eines flüssigen Reaktionsharzes bildmäßig belichtet und so ausgehärtet wird. Es entsteht eine (teil-) gehärtete Schicht, die einer ersten Teilschicht des herzustellenden dreidimensionalen Gebildes entspricht. Die gehärtete Schicht wird dann in
15 einem Reaktionsharzbad abgesenkt, mit frischem Reaktionsharz beschichtet und erneut bildmäßig mit dem Laser belichtet. Es entsteht eine zweite gehärtete Teilschicht des dreidimensionalen Gebildes, die sich mit der ersten verbindet. Durch
20 mehrmaliges Wiederholen dieses Bestrahlungs/Beschichtungszyklus entsteht im Harzbad die gewünschte dreidimensionale Struktur, die in der Regel noch nachgehärtet wird.

- Bei der Stereolithographie wird der Laserstrahl üblicherweise
25 computergesteuert, wobei bereits vorhandene Daten aus einer vorhandenen CAD-Konstruktion als Vorlage dienen können.

- Es besteht ein Bedarf an Harzen, die in der Laserstereolithographie zu Formstoffen mit bestimmten Eigenschaften härtbar
30 sind. Insbesondere müssen die mechanischen Eigenschaften wie Elastizitätsmodul, Schlagzähigkeit und Reißdehnung an den gewünschten späteren Einsatzzweck der gehärteten dreidimensionalen Struktur angepaßt werden. Die wichtigste Voraussetzung ist jedoch die Maßhaltigkeit und die Formtreue bei der
35 stereolithographischen Übersetzung der Konstruktionsdaten in das gehärtete dreidimensionale Teil. Tritt bei der Härtung des Harzes während oder nach der Stereolithographie ein zu großer

Volumenschwund ein, können die von den Konstruktionsdaten vorgegebenen räumlichen Abmessungen nicht eingehalten werden. Ein entsprechender Maßvorhalt ist jedoch nur schwierig einzustellen.

5

Als weiteres Problem wird bei Reaktionsharzen mit zu großem Schwund ein sogenanntes Curl-Verhalten beobachtet. Aufgrund des Reaktionsschwundes bei der Härtung bauen sich insbesondere an den Grenzflächen der gehärteten Teilschichten Zugkräfte und Spannungen auf, die insbesondere dünne Schichten zum Verziehen bzw. zum Aufwölben bringen.

15

Ein weiterer zu beachtender Aspekt bei der Auswahl geeigneter Reaktionsharze ist die gesundheitliche Unbedenklichkeit der Harze. Da die Laserstereolithographie in offenen Systemen durchgeführt wird und aufgrund des Energieeintrags mit dem Laser im Harz lokale Aufheizungen entstehen, dürfen die Harze möglichst keine Reizwirkung, Sensibilisierung oder sonstige gesundheitliche Beeinträchtigung erzeugen.

20

Die Aufbaugeschwindigkeit der dreidimensionalen Strukturen ist von der Viskosität des Harzes sowie von der photochemisch wirksamen Absorption der Laserstrahlung durch das Harz abhängig. Während die Viskosität die maximale Frequenz für die Beschichtungs/Härtungszyklen bestimmt, wird durch die Absorption die erreichbare Scangeschwindigkeit des Lasers und die maximale Schichtdicke der Einzelschichten beeinflusst.

25

Eine für Stereolithographie geeignete Harzzusammensetzung ist beispielsweise aus der EP-A 0 605 361 bekannt. Die Zusammensetzung basiert auf einem Epoxidharz, welches 5 bis 40 Gewichtsprozent eines cycloaliphatischen oder aromatischen Diacrylats neben weiteren radikalisch härtbaren Bestandteilen enthält.

35

Weitere, für die Stereolithographie bekannte Harzzusammensetzungen basieren auf Epoxid/Acrylatmischungen mit wechselnden

Gewichtsverhältnissen, wobei als zusätzliche Bestandteile noch Vinylether enthalten sein können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein weiteres, für
5 die Laserstereolithographie geeignetes photohärtendes Harz
anzugeben, welches ein befriedigendes Schwundverhalten zeigt,
ökologisch unbedenklicher ist, insbesondere hinsichtlich Ge-
wässerschädlichkeit, das auch im offenen System die gesund-
heitsbezogene Arbeitssicherheit gewährleistet und das kein
10 Curl-Verhalten zeigt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Harz mit den
Merkmale von Anspruch 1 gelöst. Weitere Ausgestaltungen der
Erfindung sowie ein Verfahren unter Verwendung des Harzes
15 sind den übrigen Ansprüchen zu entnehmen.

Die Erfindung gibt erstmals für die Laserstereolithographie
ein photohärtbares Epoxidharzsystem an, welches vollständig
auf die sonst bei photohärtenden Zusammensetzungen üblichen
20 Acrylate und Vinylether verzichtet. Es handelt sich um ein
kationisch härtbares System, welches eine mithärtende Po-
lyhydroxylverbindung mit zumindest zwei aliphatischen OH-
Gruppen enthält. Weiterer Bestandteil sind geringe Mengen ei-
ner Base, die zur Stabilisierung und zur Einstellung der Re-
25 aktivität der photohärtenden Zusammensetzung dient.

Überraschend ist, daß die Reaktivität einer solchen Epoxid-
formulierung für die Stereolithographie ausreicht, was mit
der Erfindung gezeigt wird.
30 Mit dem Verzicht auf Acrylate und Vinylether gelingt es, de-
ren ökologisch und gesundheitlich bedenkliches Potential
(Reizwirkung und Sensibilisierung) zu vermeiden. Auch die Ge-
ruchsbelästigung acrylathaltiger Systeme ist bei der Erfin-
35 dung nicht gegeben. Das für Epoxidharze bekannte gute
Schwundverhalten zeigt sich auch bei der Erfindung und ermög-
licht eine in engen Grenzen maßhaltige Strukturierung in

einem stereolithographischen Prozeß. Die Reaktivität des Harzes ist gut einstellbar und zeigt wenig Empfindlichkeit für Streulicht. Damit lassen sich stereolithographisch erzeugte dreidimensionale Strukturen auch im Randbereich exakt begrenzen. Es treten keine Überkragungen auf. Auch bei überhängenden Flächen ist die Ausbildungstendenz ungewünschter zapfenähnlicher Gebilde stark verringert. Bei der Erzeugung dünner freitragender Schichten wird kein Curl-Verhalten beobachtet.

10

Für die Auswahl der Epoxidverbindung (= Komponente A) sind theoretisch alle gängigen Epoxidverbindungen geeignet. In der Praxis wird die Auswahl durch die Viskosität der Epoxidverbindung begrenzt. Bei Raumtemperatur muß eine geeignete

15

Epoxidharzmischung eine ausreichend niedrige Viskosität aufweisen, um die Einstellung einer gleichmäßigen Schichtdicke während des Laserstereolithographieverfahrens zu vereinfachen. Die Schichtdicke der in einem Bestrahlungsdurchgang gehärteten Harzschicht bestimmt die vertikale Genauigkeit der

20

so hergestellten dreidimensionalen Struktur. Üblicherweise liegen die Schichtdicken daher im Bereich zwischen 0,03 und 0,2 mm. Bei einer Gesamtviskosität des Harzes von über 5000 mPa.s (bei 25°C) wird das sogenannte Recoating, das Ausbilden einer dünnen Harzschicht über der bereits erzeugten Struktur

25

zu einem unzulässig zeitaufwendigen Prozeß, der das gesamte Verfahren unzulässig verlangsamt und damit unwirtschaftlich macht. Geeignete entsprechend dünnflüssige bzw. niederviskose Epoxidverbindungen sind daher ausgewählt aus aliphatischen und cycloaliphatischen Epoxiden und Epoxyalkoholen, insbesondere aus epoxidierten Terpenen und epoxidierten Alpha-

30

Alkenen. Desweiteren kommen Glycidylether von aliphatischen Polyolen infrage, zum Beispiel Hexandioldiglycidylether und Trimethylolpropantriglycidylether.

35

Die Polyhydroxylverbindung (Komponente B) vernetzt beim Härtungsvorgang mit der Epoxidverbindung. Sie weist daher zumindest zwei, vorzugsweise aber mehrere aliphatische OH-Gruppen

auf. Geeignet sind daher Polyhydroxylverbindungen mit einem sowohl auf das Molekül als auch auf die Gewichtseinheit bezogenen hohen OH-Gruppengehalt. Einschränkend für die Auswahl ist dabei deren Löslichkeit in, bzw. Mischbarkeit mit der Epoxidverbindung und die daraus resultierende Viskosität der Mischung.

Getestete und gut geeignete Polyhydroxylverbindungen, die auch sonst zur Copolyaddition mit Epoxidharzen eingesetzt werden, sind beispielsweise aliphatische und cycloaliphatische Dirole, Trimethylolpropan, Polyesterpolyole und Polyetherpolyole. Letztere sind in großer Anzahl aus der Polyurethanchemie bekannt und werden im Handel angeboten. Der OH-Gehalt einer erfindungsgemäßen Mischung richtet sich nach dem Epoxidgehalt und der Funktionalität der Epoxide und Polyole und ist entsprechend angepaßt.

Die Photoempfindlichkeit des Harzes wird durch einen Photoinitiator bzw. ein Photoinitiatorsystem (= Komponente C) für die kationische Härtung induziert. Beispiele für solche Photoinitiatoren sind Oniumsalze mit Anionen schwacher Nukleophile. Beispiele dafür sind Maloniumsalze, Jodosylsalze, Sulfoniumsalze, Sulfoxoniumsalze oder Diazoniumsalze. Weitere kationische Photoinitiatoren sind in der Klasse der Metallocensalze zu finden. Geeignete Anionen für die Oniumsalze sind bei den komplexen Halogeniden mit Bor, Phosphor, Arsen, Antimon, Jod oder Schwefel als Zentralatom zu finden.

Der Photoinitiator wird so ausgewählt, daß er für den im Stereolithographieverfahren verwendeten Laser empfindlich ist, dessen Wellenlänge üblicherweise im UV-Bereich und beispielsweise bei 325 nm oder bei 351/364 nm liegt. Vorzugsweise wird ein Harz mit einem Photoinitiator bzw. einem Photoinitiatorsystem verwendet, das bei gegebener Absorption für den verwendeten Laser in einer solchen Konzentration enthalten ist, daß sich für das Harz eine Eindringtiefe D_p von 0,01 bis 0,3 mm ergibt, wenn diese nach folgender Formel berechnet wird

$$Dp = \frac{1}{\epsilon \cdot [PI]}$$

in der ϵ der natürliche Extinktionskoeffizient bei der eingestrahnten Wellenlänge ist und $[PI]$ die Konzentration der absorbierenden Komponente darstellt.

5

Gegebenenfalls kann das Photoinitiatorsystem noch einen Sensibilisator zur besseren Anpassung an die verwendete Laserwellenlänge enthalten. Ein geeigneter Sensibilisator kann aus der Klasse der konjugierten Aromaten ausgewählt sein wie beispielsweise Anthracen oder Perylen. Weiterhin ist beispielsweise Thioxanthon geeignet.

10

Als letzten Bestandteil enthält das erfindungsgemäße Harz eine Base, die zur Stabilisierung des Harzes und zur Einstellung der Reaktivität dient. Diese Komponente D kompensiert gegebenenfalls vorhandene saure Verunreinigungen der technischen Harzkomponenten durch Neutralisation. Da die Säure-Base-Reaktion wesentlich schneller verläuft als die Initiierung der Epoxidpolymerisation, werden mit der Base auch durch unbeabsichtigten Lichteinfall aus dem Photoinitiator erzeugte Kationen abgefangen, sofern deren Konzentration einen bestimmten Schwellwert nicht überschreitet, der durch die Basenkonzentration gegeben ist. Mit diesem Basenzusatz werden jedoch beim Laserstereolithographieverfahren insbesondere die Kationen abgefangen, die durch unerwünschtes Streulicht aus dem Photoinitiator freigesetzt werden. Ein gewisses Ausmaß an Streulicht wird an allen optischen und Lasersystemen beobachtet. Auch das optische System zur Bündelung des Lasers kann Fehler aufweisen, die zu Streulicht geringer Intensität außerhalb des gewünschten Laserspots führen können. Bei basenfreien Harzzusammensetzungen für die Laserstereolithographie kann dies zu Hautphänomenen führen. Weist eine herzustellende Struktur eng benachbarte Teile auf, so kann sich in dem eigentlich unbelichteten Bereich eine dünne Haut aufgrund von Streulichteffekten ausbilden. Diese Hautbildung wird mit dem erfindungsgemäßen Basenzusatz verhindert, indem durch Streu-

15

20

25

30

35

licht ausgelöste geringe Kationenkonzentrationen von der Base abgefangen werden.

Prinzipiell wirken alle basischen Stoffe inhibierend auf die kationische Epoxidpolymerisation. Erfindungsgemäß sind daher zahlreiche basische Verbindungen einsetzbar. Für die Erfindung besonders geeignete Basen sind aus der Gruppe der Trialkylamine und der Alkanolaminderivate ausgewählt. Eine besonders bevorzugte Base ist das Diisopropylaminoethanol. Es wird bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 0,2 Gewichtsprozent zugesetzt. Bei Basen mit anderen Äquivalenzgewichten wird der Basengehalt der Harzmischung mengenmäßig entsprechend angepaßt. Im Allgemeinen beträgt der Anteil der Base maximal 50 mol% des Anteils an Photoinitiator.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und der dazugehörigen zwei Figuren näher erläutert:

Die Figuren 1 und 2 zeigen eine an sich bekannte Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Es werden sechs photohärtbare Harzzusammensetzungen auf Epoxidharzbasis formuliert und auf ihre Eignung in einem Stereolithographieverfahren getestet. Die erste Harzzusammensetzung V1 enthält drei Komponenten gemäß A, B und C, nicht aber die erfindungsgemäße Base D. Die Formulierungen V2, V3, V5 und V6 enthalten alle erfindungsgemäßen Komponenten, während in der Harzzusammensetzung V4 die erfindungsgemäße Komponente B nicht enthalten sind.

Herstellung der Harzzusammensetzung V1

100 g eines cycloaliphatischen Diepoxids (CY 177, CIBA) und 5 g Trimethylolpropan (Merck) werden zusammen mit 2 g eines kationischen Photoinitiators (CYRACURE UVI 6974, UNION CARBIDE) in einem Glasgefäß bei 100°C eine Stunde gerührt. Nach Entga-

sen mit einem Druck von unter 1 mbar wird ein gebrauchsfähiges Epoxidharz erhalten.

Herstellung der Formulierung V2A

5

Zusätzlich zur Formulierung V1 vor dem Rühren und Entgasen 0,05 g Diisopropylaminoethanol (Aldrich) eingerührt.

Herstellung der Formulierung V2B

10

Zusätzlich zur Formulierung V2A werden 0,5 g des Photoinitiators (Irgacure CGI 651, CIBA) eingewogen und eingerührt.

Herstellung der Formulierung V3

15

Zusätzlich zu den in der Harzzusammensetzung V2B genannten Bestandteilen werden noch 3 g Terpinoxid (Peroxidchemie) eingewogen und eingerührt.

20 Herstellung der Formulierung V4

Die Formulierung V4 wird entsprechend der Formulierung V1 hergestellt, enthält jedoch keine Hydroxylverbindung, also kein Trimethylolpropan.

25

Herstellung der Formulierung V5

Die Formulierung V5 wird entsprechend hergestellt aus 95 g CY177, 5 g Trimethylolpropan, 5 g Terpinoxid, 0,41 g UVI6974 und 0,01 g Diisopropylaminoethanol.

30

Herstellung der Formulierung V6

Zusätzlich zu V5 werden 0,2 g Isopropylthioxanthon eingerührt.

35

Mit den Harzzusammensetzungen gemäß den Formulierungen V1 bis V5 werden nun beispielhafte Strukturen, sogenannte Windowpanes in einem Laserstereolithographiegerät hergestellt. Dabei werden die Eindringtiefe D_p sowie die kritische Energie E_c bestimmt.

Figur 1 zeigt eine zur Durchführung eines Laserstereolithographieverfahrens geeignete Vorrichtung. Diese besteht im wesentlichen aus einem Behälter B, in dem das photohärtbare Harz H vorgelegt wird. In dem Behälter ist ein Tisch T mit waagrecht ebener Oberfläche angeordnet, der mittels eines Motors M in der Höhe verstellbar ist.

Die wichtigsten Teile der Beleuchtungsvorrichtung sind der Laser L sowie zumindest ein Ablenkspiegel AS der über zwei senkrecht zueinander stehende Achsen A1 und A2 bewegbar ist. Die Ablenkung über die zwei Raumachsen kann auch mit einer Strahlführung über zwei getrennte Ablenkspiegel erfolgen. Die Ablenkspiegel werden über einen Rechner R gesteuert, mit dem sich zusätzlich auch noch der Motor M und der Laser L steuern lassen. Nicht dargestellt ist eine gegebenenfalls noch vorhandene Optik zur Bündelung des Laserstrahls.

Mit dem Motor M wird der Tisch T nun in dem Harzbehälter B auf eine solche Höhe eingestellt, daß über der Oberfläche des Tisches noch eine dünne Harzschicht einer Dicke d_1 verbleibt. Diese Schichtdicke entspricht der Dicke einer ersten mit dem Laser zu härtenden Schicht S1. Da diese Schichtdicke indirekt proportional zur erreichbaren vertikalen Maßgenauigkeit der zu erzeugenden dreidimensionalen Struktur ist, wird sie bei hoher gewünschter Genauigkeit möglichst gering eingestellt. Gängige Schichtdicken d für die Laserstereolithographie liegen zwischen 10 und 200 μm . Gegebenenfalls wird mit Hilfe einer mechanischen Abstreifvorrichtung das Einstellen einer über die gesamte Oberfläche des Tisches T konstanten Schichtdicke d_1 des Harzes H unterstützt.

- Als Strahlungsquelle dient ein Helium-Cadmiumlaser mit 325 nm Wellenlänge, mit dem sich eine Strahlenergie von ca. 20 bis 100 mW erzielen läßt. Alternativ sind auch andere Laser geeignet, bei denen die Laserenergie im angegebenen Bereich oder darüber liegt und für deren Wellenlänge geeignete Photo-
- 5 initiatoren verfügbar sind. Ein alternativer Laser wäre beispielsweise ein Argonionenlaser mit einer Wellenlänge bei 351 und 364 nm.
- 10 Mit dem Ablenkspiegel AS wird der Laserstrahl nun auf die über dem Tisch T stehende dünne Harzschicht fokussiert. Wenn die Laserenergie ausreichend ist, wird der im Bereich des Laserfokus F liegende Schichtbereich des Harzes über die gesamte Schichtdicke d_1 gehärtet. Gemäß vorgegebenen Daten, die
- 15 beispielsweise von dem Rechner R kommen, wird mit Hilfe des Ablenkspiegels AS der Laserstrahl nun so über die dünne Harzschicht über der Oberfläche des Tisches T gescannt, bis das vorgegebene Muster in das Harz in Form einer gehärteten Form-
- 20 stoffstruktur übertragen ist. Das Ablenken des Laserstrahls über die Harzoberfläche erfolgt dabei in der Regel mit konstanter Geschwindigkeit, um in den von dem Laserstrahl be-
- strichenen Harzbereichen eine konstante Energie einzutragen, die zu homogenen Härtingsbedingungen über die gesamte zu här-
- 25 tende Struktur führt. Es wird eine erste Schicht S1 gehärteten Harzes erhalten. Diese erste Schicht S1 kann nun aus dem Harzbehälter entnommen werden und gegebenenfalls einer Nach-
- härtung unterzogen werden.

Dazu wird die Schicht S1 von anhaftenden Harzresten gereinigt

30 und dann bei beispielsweise 100°C thermisch nachgehärtet.

Zum Testen der in den Ausführungsbeispielen formulierten Harzzusammensetzungen werden entsprechend dem in Verbindung mit Figur 1 erläuterten Stereolithographieverfahren und einer

35 allgemeinen Testvorschrift (On Windowpanes & Christmas-Trees, H. Nguyen, J. Richter, P. F. Jacobs, Proceedings of the 1st European Conference on Rapid Prototyping 1992) einschichtige

Teststrukturen definierter Geometrie, sogenannte Windowpanes erzeugt. Die Unterstützung durch den Tisch T entfällt dabei. Aus jeder Harzformulierung werden mehrere Teststrukturen hergestellt, wobei die durch den Laserstrahl jeweils eingebrachte Dosis durch unterschiedliche Spurabstände und unterschiedliche Scangeschwindigkeiten eingestellt wird. Die Dicke der entsprechenden polymerisierten Harzschichten wird gemessen. Gemäß der Testvorschrift werden für die Harzzusammensetzungen charakteristische Werte für die kritische Energie E_c und die Eindringtiefe D_p ermittelt.

Die kritische Energie E_c entspricht der pro Fläche erforderlichen Strahlungsdosis, die überhaupt erst eine Härtung zu bewirkt. Sie wird ermittelt durch einfach logarithmische Auftragung der gemessenen Schichtdicke gegen die dafür erforderliche Strahlungsdosis und entspricht dem Schnittpunkt der so erhaltenen Geraden mit der x-Achse.

Als weiterer Meßwert für die Qualität der Harzzusammensetzungen wird der beim Scanvorgang erzielte Reaktionsumsatz mit Hilfe von UV-DSC-Untersuchungen ermittelt. Der zeitliche Verlauf des Umsatzes ist ein Maß für die Reaktivität der Zusammensetzungen. Bei den genannten Mischungen V1 bis V5 liegt der Endumsatz in der UV-DSC zwischen 20 und 70 Prozent.

Die folgende Tabelle gibt die für die Formulierungen V1 bis V5 ermittelten Meßwerte an:

Nr.	E_c mJ cm ⁻²	D_p mm	% Reaktionsumsatz (UV-DSC)
V1	32	0.1	ca. 55-60
V2A	16	0.04	ca. 55-65
V2B	16	0.04	ca. 55-65
V3	8	0.03	ca. 55-65
V4	Keine regulären Windowpanes		ca. 20
V5	3,5	0,15	60-70

Eine für die Laserstereolithographie gut geeignete Harzzusammensetzung weist eine Eindringtiefe von 10 bis 200 μm auf. Die Eindringtiefe D_p stellt ein Maß für die Änderung der Schichtdicke bei unterschiedlicher Dosis dar. Die kritische Energie E_c hingegen gilt gemeinhin als Begrenzung für die maximale Scangeschwindigkeit und ist damit wichtig für die maximale Aufbaugeschwindigkeit von dreidimensionalen Strukturen im Laserstereolithographieverfahren.

- 10 Die Meßergebnisse zeigen deutlich, daß mit einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung V2 gegenüber der Zusammensetzung V1 eine erhebliche Verbesserung bezüglich E_c und D_p erzielt wird. Zusätzlich wird bei V1 die genannte unerwünschte Hautbildung beobachtet. Eine nochmalige Halbierung der kritischen
- 15 Energie wird für die ebenfalls erfindungsgemäße Zusammensetzung V3 gemessen.

- Mit der nicht erfindungsgemäßen Zusammensetzung V4, die keine Polyhydroxylverbindungen enthält, lassen sich überhaupt keine
- 20 regulären Windowpanes herstellen. Dies zeigt zum einen, daß die als erfindungsgemäßer Bestandteil D enthaltene Base eine wesentliche Verbesserung der Harzzusammensetzung bringt, und daß zum anderen die Polyhydroxylverbindung überhaupt die Verwendbarkeit der Harzzusammensetzung im Laserstereolithogra-
- 25 phieverfahren erst ermöglicht. Mit der Formulierung V6 ist angegeben, wie ein photohärtendes Harz mit Hilfe eines Sensibilisators an ein Laserstereolithographieverfahren angepaßt werden kann, in dem ein längerwelliger Laser verwendet wird.

- 30 In Figur 2 ist veranschaulicht, wie aus der ersten gehärteten Schicht S1, die praktisch einer „zweidimensionalen“ Struktur entspricht, mit der Laserstereolithographie ein dreidimensionales Gebilde aufgebaut werden kann. Zur Veranschaulichung ist nur der Harzbehälter und die darin enthaltene Vorrichtung
- 35 dargestellt.

Nach dem Erzeugen der ersten Schicht S1 wird zum Aufbau der dreidimensionalen Struktur der Tisch T soweit abgesenkt, bis Herstellung der Formulierung V4 sich über der ersten Schicht S1 eine Harzschicht einer Dicke d2 einstellt, die üblicherweise der Dicke d1 entspricht. Anschließend wird der Scanvorgang wiederholt, wobei eine zweite gehärtete Harzschicht S2 über der Schicht S1 entsteht, die sich mit dieser verbindet. Durch sukzessive Wiederholung dieser Schritte kann so eine Vielzahl von Einzelschichten übereinander erzeugt werden.

In der Figur 2 sind fünf Einzelschichten dargestellt, die zumindest in der Papierebene gleiche Ausmaße besitzen. Wesentlicher Vorteil des Stereolithographieverfahrens ist es jedoch, daß jede Einzelschicht Sn bezüglich ihrer Struktur unabhängig von der darunterliegenden vorher erzeugten Schicht Sn-1 erzeugt werden kann. Damit ist es möglich, ein beliebig geformtes dreidimensionales Gebilde bzw. eine beliebige dreidimensionale Struktur herzustellen.

Patentansprüche

1. Photohärtbares Harz, insbesondere zur dreidimensionalen stereolithographischen Strukturerzeugung, welches folgende

5 Bestandteile umfaßt:

A) zumindest eine flüssige Epoxidverbindung

B) eine darin lösliche Polyhydroxylverbindung mit zumindest zwei aliphatischen OH-Gruppen

10 C) einen Photoinitiator oder ein Photoinitiatorsystem für die kationische Härtung und

D) geringe Mengen einer Base zur Stabilisierung, wobei das Harz frei von Acrylaten und Vinylethern ist.

2. Harz nach Anspruch 1, bei dem die Epoxidverbindung ausgewählt ist aus epoxidierten

15 Terpenen und α -Alkenen, cycloaliphatischen Epoxiden und Epoxyalkoholen, aliphatischen und cycloaliphatischen Glycidylethern.

20 3. Harz nach Anspruch 1 oder 2, bei dem als Base Alkyl- oder Alkanol-aminderivate enthalten sind.

4. Harz nach einem der Ansprüche 1 bis 3, mit einer Viskosität kleiner 5000 mPa·s bei 25°C.

5. Harz nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem als Bestandteil 0,005 bis 0,5 Gewichtsprozent Diisopropyl-aminoethanol enthalten sind.

30 6. Harz nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem das Photoinitiatorsystem einen Sensibilisator umfaßt.

7. Harz nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem der Anteil der Base maximal 50 mol% des Anteils an Photoinitiator beträgt.

8. Harz nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
bei dem als Alkohol ein Polyalkohol enthalten ist, der ausge-
wählt ist aus Pentandiol, Trimethylolpropan, Pentaerithritol,
TCD Alkohol sowie aus Polyester- und Polyetherpolyolen.

5

9. Verfahren zur Verwendung eines Harzes nach einem der vor-
angehenden Ansprüche zur stereolithographischen Erzeugung ei-
ner dreidimensionalen Struktur,

- bei dem in einem Behälter (B) eine dünne Schicht des Harzes
10 (H) mit Hilfe eines Lasers (L) bildmäßig belichtet und da-
bei gehärtet wird, wobei eine erste Schicht (S1) der drei-
dimensionalen Struktur entsteht,
- bei dem eine weitere dünne Schicht des Harzes über der er-
sten Schicht (S1) ausgebildet wird,
- 15 - bei dem die weitere dünne Schicht ebenfalls bildmäßig be-
lichtet und dabei gehärtet wird, wobei eine zweite Schicht
(S2) der dreidimensionalen Struktur entsteht und sich mit
der ersten Schicht (S1) verbindet und
- bei dem die vorangehenden Schritte so oft wiederholt wer-
20 den, bis die dreidimensionale Struktur vollständig schicht-
weise aufgebaut ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9,

- bei dem ein Harz mit einem Photoinitator bzw. einem Photoi-
25 nitatorsystem verwendet wird, das bei gegebener Absorption
für den verwendeten Laser in einer solchen Konzentration ent-
halten ist, daß sich für das Harz eine Eindringtiefe D_p von
0,01 bis 0,3 mm ergibt, welche berechnet wird nach der Formel

$$D_p = \frac{1}{\epsilon [PI]}$$

- 30 in der ϵ der natürliche Extinktionskoeffizient bei der einge-
strahlten Wellenlänge ist und $[PI]$ die Konzentration der ab-
sorbierenden Komponente darstellt.

FIG 1

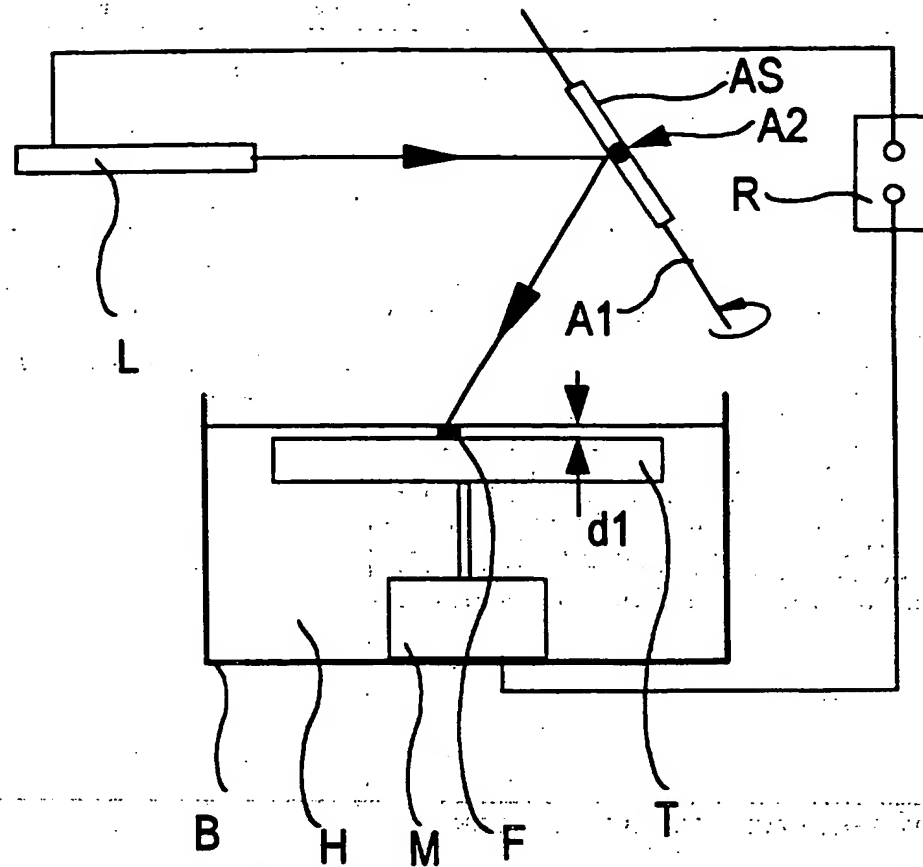
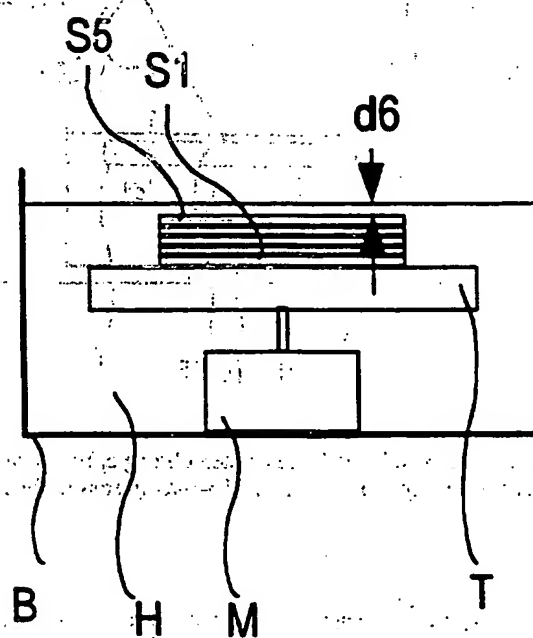


FIG 2

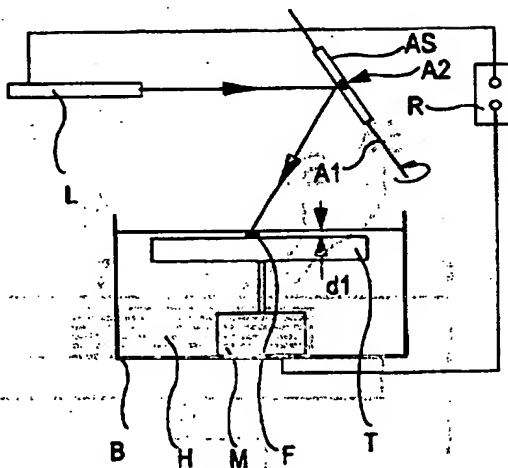




(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : G03F 7/038, G03C 9/08		A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/16482
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Mai 1997 (09.05.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE96/02086		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 31. Oktober 1996 (31.10.96)			
(30) Prioritätsdaten: 195 41 075.0 3. November 1995 (03.11.95) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).		(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchen- berichts: 7. August 1997 (07.08.97)	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAYER, Heiner [DE/DE]; Donaustrasse 4h, D-82140 Olching (DE). FISCHER, Walter [DE/DE]; Heilig-Geist-Strasse 54, D-83026 Rosenheim (DE). MUHRER, Volker [DE/DE]; Fröbelstrasse 24, D- 90768 Fürth (DE). ROGLER, Wolfgang [DE/DE]; Franken- strasse 44, D-91096 Möhrendorf (DE). SCHÖN, Lothar [DE/DE]; Klosterackerweg 33, D-91077 Neunkirchen (DE).			

(54) Title: LOW-SHRINKAGE LIGHT-CURABLE RESIN

(54) Bezeichnung: PHOTOHÄRTBARES HARZ MIT GERINGEM SCHWUND



(57) Abstract

The invention concerns a light-curable resin suitable for laser stereolithography. In addition to a preferably aliphatic and low-viscosity epoxy compound, this resin also contains a polyhydroxyl compound which is soluble in the epoxy compound, a base and a light initiator for the cationic curing process.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein für die Laserstereolithographie geeignetes photohärtbares Harz vorgeschlagen, welches neben einer vorzugsweise aliphatischen und dünnflüssigen Epoxidverbindung eine darin lösliche Polyhydroxylverbindung, eine Base und einen Photoinitiator für die kationische Härtung enthält.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 G03F7/038 G03C9/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 G03F G03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 4 256 828 A (G.H. SMITH) 17 March 1981 see column 12, line 31 - line 38 see column 20; example 45 ---	1,2,6-8 3-5
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 8831 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 88-215340 XP002031001 & JP 63 149 640 A (KONICA KK) , 22 June 1988 see abstract ---	3-5
A	EP 0 605 361 A (CIBA-GEIGY AG) 6 July 1994 cited in the application see claims 18-22 ---	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 May 1997

Date of mailing of the international search report

23.06.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

J.-M. DUPART

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 221 559 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 13 May 1987 see claims	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 96/02086

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4256828 A	17-03-81	AU 497066 B	23-11-78
		AU 1735976 A	09-03-78
		BE 845746 A	01-03-77
		BR 7605796 A	16-08-77
		CA 1114089 A	08-12-81
		CH 630655 A	30-06-82
		DE 2639395 A	10-03-77
		FR 2322897 A	01-04-77
		GB 1565671 A	23-04-80
		JP 1266325 C	27-05-85
		JP 52030899 A	08-03-77
		JP 59042688 B	17-10-84
		SE 427277 B	21-03-83
		US 4318766 A	09-03-82

EP 0605361 A	06-07-94	AT 151085 T	15-04-97
		AU 658780 B	27-04-95
		AU 5252493 A	30-06-94
		CA 2111718 A	22-06-94
		DE 59306034 D	07-05-97
		JP 6228413 A	16-08-94
		US 5476748 A	19-12-95

EP 0221559 A	13-05-87	JP 1708885 C	11-11-92
		JP 3077210 B	09-12-91
		JP 62143922 A	27-06-87
		US 4892894 A	09-01-90

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 G03F7/038 G03C9/08

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 G03F G03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X Y	US 4 256 828 A (G.H. SMITH) 17.März 1981 siehe Spalte 12, Zeile 31 - Zeile 38 siehe Spalte 20; Beispiel 45 ---	1,2,6-8 3-5
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 8831 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 88-215340 XP002031001 & JP 63 149 640 A (KONICA KK) , 22.Juni 1988 siehe Zusammenfassung ---	3-5
A	EP 0 605 361 A (CIBA-GEIGY AG) 6.Juli 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 18-22 ---	1-10
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15.Mai 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23. 06. 97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

J.-M. DUPART

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4256828 A	17-03-81	AU 497066 B	23-11-78
		AU 1735976 A	09-03-78
		BE 845746 A	01-03-77
		BR 7605796 A	16-08-77
		CA 1114089 A	08-12-81
		CH 630655 A	30-06-82
		DE 2639395 A	10-03-77
		FR 2322897 A	01-04-77
		GB 1565671 A	23-04-80
		JP 1266325 C	27-05-85
		JP 52030899 A	08-03-77
		JP 59042688 B	17-10-84
		SE 427277 B	21-03-83
		US 4318766 A	09-03-82

EP 0605361 A	06-07-94	AT 151085 T	15-04-97
		AU 658780 B	27-04-95
		AU 5252493 A	30-06-94
		CA 2111718 A	22-06-94
		DE 59306034 D	07-05-97
		JP 6228413 A	16-08-94
		US 5476748 A	19-12-95

EP 0221559 A	13-05-87	JP 1708885 C	11-11-92
		JP 3077210 B	09-12-91
		JP 62143922 A	27-06-87
		US 4892894 A	09-01-90